

## XII. *Zur Geschichte des Palladiums;* *von N. W. Fischer.*

---

**B**is zum Jahre 1827 waren unsere Kenntnisse von den chemischen Verbindungen dieses Metalls sehr dürftig. Man kannte nur ein Oxyd und eine Chlorverbindung, welche mit den Chlormetallen der drei Alkalien Doppelsalze bildet, und von den Sauerstoffsalzen nur das salpetersaure, vermittelt dessen durch Einwirkung der Schwefelsäure das schwefelsaure, und durch Vermischen mit phosphorsauren, weinsauren, citronensauren und oxalsauren Salzen die Palladiumsalze dieser Säuren, als gelbes Pulver dargestellt werden, — wie dieses aus Berzelius Lehrbuch, 3. Aufl., welches den damaligen Standpunkt der Wissenschaft darstellt, am sichersten hervorgeht. Durch meinen in diesem Jahre (1827) erschienenen Aufsatz „Zur Geschichte des Palladiums“ (Schweiggers Jahrbuch Bd. 51) sind unsere Kenntnisse von diesem Metall auch nur in folgenden wenigen Punkten erweitert worden: daß nämlich die blaue oder blaugrüne Farbe, welche Ammoniak zu der Palladiumauflösung im Ueberschuß zugesetzt, zeigt, von einem Kupfergehalt des Metalls herrührt, daß die neutrale salpetersaure Auflösung nach einiger Zeit fast alles Oxyd abscheidet, so daß die darüber stehende fast kaum gefärbte Flüssigkeit nur Spuren von dem Metall enthält, daß die Alkalien aus der Auflösung einen braunen, im Ueberschuß sich mit brauner Farbe auflösenden Niederschlag, und daß Ammoniak mit dem Chlortür außer dem bekannten von Vauquelin zuerst dargestellten rothen auch noch einen gelben Niederschlag bildet. Endlich hatte ich später (1829) noch beobachtet, daß das Palladium sowohl aus dem Chlortür als aus der salpetersauren Auflösung durch Stickgas und zwar nicht nur durch den freien, sondern durch den in der atmosphärischen Luft

enthaltenen reducirt werde (Dies. Annalen Bd. 17). Seit dieser Zeit sind unsere Kenntnisse über das Metall sehr erweitert worden, so daß man gegenwärtig drei Oxyde — ein Suboxyd, ein Oxydul (das frühere Oxyd) und ein Oxyd; und eben so drei Chlorverbindungen, ein Subchlorür, ein Chlorür und ein Chlorid annimmt, so wie Verbindungen dieses Chlorürs und Chlorids mit den Chlormetallen der Alkalien etc. Eben so sind die beiden Niederschläge, welche Ammoniak mit der Auflösung des Chlorürs hervorbringt, der rothe und der gelbe als isomer erkannt worden etc., wie dieses am vollständigsten wieder in der 5. Auflage von Berzelius Lehrbuch angegeben wird.

Die folgenden Bemerkungen sollen dazu beitragen manche Angaben zu berichtigen, besonders in Beziehung des Verhaltens dieses Metalls zu den Säuren und Alkalien, welches ganz abweichend von den übrigen Metallen ist, und worüber die Angaben so widersprechend sind.

## 1. Verhalten zu den Säuren.

### 1. Zur Salpetersäure.

Wie längst bekannt wird dieses Metall ganz abweichend von allen andern, welche sich auf Kosten der Salpetersäure oxydiren, bei gewöhnlicher Temperatur ohne alle Luftentwicklung aufgelöst, d. h. die Salpetersäure wird nur zu salpetriger Säure desoxydirt. Zugleich geht die Auflösung sehr langsam von statten, während beim Erhitzen der Säure Stickoxydgas entwickelt und schnell eine gesättigte Auflösung gebildet wird. Der Grund davon dürfte wahrscheinlich folgender sein: ohne Mitwirkung der Wärme wird *unmittelbar* salpetrigsaures Palladiumoxydul gebildet, welches durch die Gegenwart der Salpetersäure in salpetersaures verwandelt wird unter Abscheidung der salpetrigen Säure, diese nimmt demnach immer mehr zu, und wirkt hemmend auf die fernere Auflösung ein. Wenn daher der Versuch in verschlossenen Gefäßen vorgenommen wird, so nimmt die Auflösung

sung des Metalls nur sehr langsam zu und hört nach einiger Zeit ganz auf — wie man dieses aus der Färbung der Säure sehr leicht wahrnehmen kann — in offenen Gefäßen hingegen geht die Auflösung weit rascher von staten, so daß unter gleichen Umständen eine gesättigtere Auflösung gebildet wird. Im ersten Falle hat die Auflösung eine lichte, im zweiten Falle eine dunkle braune Farbe, wie auch die Reagentien in jener Auflösung eine weit geringere Menge Palladiumoxyd als in der letzteren anzeigen. Bei erhöhter Temperatur nimmt natürlich die Auflösung des Metalls weit rascher zu, so daß schnell eine gesättigte erhalten wird.

Im Exsiccator über Aetzkalk bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, erhält man das Salz, gleichviel ob aus der kalten oder warmen Auflösung, theils als feine rhombische Prismen von braungelber Farbe, theils als braunrothe Salzmasse, wie es Kane angegeben hat. In beiden Zuständen zerfließt es an der Luft und löst sich vollkommen im Wasser auf. Die Auflösung ist braun, mit viel Wasser verdünnt, gelb.

Wenn Kane angiebt, daß die Auflösung in einer geringen Menge Wasser beim Verdünnen zersetzt wird und sich ein basisches Salz abscheidet, so ist es allerdings richtig, indem durch dieses Verdünnen die Zersetzung beschleunigt wird, welche aber auch bei der gesättigten Auflösung stattfindet. Das Salz bildet nemlich unmittelbar eine klare braune Auflösung, welche bald eine dunklere Farbe annimmt, trübe wird, und nach längerer Zeit fast alles Palladium als basisches Salz abscheidet, während die darüber stehende Flüssigkeit nur Spuren vom Metall enthält. Was aber hier erst nach langer Zeit erfolgt, wird durch das Verdünnen mit Wasser sehr beschleunigt. Wie ich dies a. a. O. S. 196 angegeben habe.

Wird hingegen die salpetersaure Auflösung bei einer höheren Temperatur zur Trockniß verdampft, so nimmt nach dem Grade der Temperatur die Auflöslichkeit im Wasser immer mehr ab, so daß schon von dem bei 25 — 30°

gebildeten Rückstand ein Theil ungelöst bleibt, und von dem bei  $100 - 120^{\circ}$  getrockneten nur eine geringe Menge aufgelöst wird, d. h. also daß beim Verdunsten unter Mitwirkung der Wärme Salpetersäure sich verflüchtigt und der trockene Rückstand nach der angewandten Wärme entweder zum Theil oder ganz in basisches Salz, oder wie es bei der Temperatur von  $120 - 130^{\circ}$  der Fall ist, in basisches Salz, in Oxydul und dreifach basisches, nach Kane, oder endlich bloß in Oxydul verwandelt wird. Daher es auch bei  $100 - 120^{\circ}$  getrocknet, ganz trocken bleibt, weil nur das neutrale Salz Feuchtigkeit anzieht. Auch sieht der Rückstand nicht mehr braun, sondern mehr grau aus, und wenn er nur Oxydul enthält, grau krystallinisch und metallisch glänzend, und löst sich leicht von dem Gefäße ab. Diese Neigung, in basisches Salz überzugehen und folglich Salpetersäure fahren zu lassen, ist auch der Grund, daß die wässerige Lösung des neutralen Salzes, wie angegeben, nach einiger Zeit sich trübt und basisches Salz abscheidet. Was selbst bei der nicht verdampften gesättigten Auflösung des Metalls in Salpetersäure, also bei freier Säure, vorausgesetzt, daß sie nicht zu viel befrage, wenn auch nicht in dem Grade erfolgt. Was in der wässerigen Auflösung erst nach längerer Zeit erfolgt, wird schnell bewirkt, wenn man der Auflösung Salze, wie Kochsalz, Salpeter u. s. w., ja selbst Salpetersäure zusetzt: das basische Salz schlägt sich schnell nieder, und die darüber stehende saure Flüssigkeit enthält nur eine geringe Menge Palladium aufgelöst. Der Grund davon ist, daß das basische Palladiumsalz die Eigenschaft hat, sehr lange im Wasser suspendirt zu bleiben; indem nun diese Salze oder die Salpetersäure sich mit dem Wasser verbinden, wird die Abscheidung desselben beschleunigt. Bleibt jedoch die Flüssigkeit bei Anwendung der Salpetersäure längere Zeit über dem gebildeten Niederschlag stehen, so löst sie ihn freilich wieder auf. Aus diesem basischen Salz zieht das Wasser, damit digerirt, alle Säure aus, so daß nach vollkommenem Aussüßen nur

ein dunkelbraunes Pulver zurückbleibt, das Hydrat des Oxyduls.

## 2. Zur Schwefelsäure.

Das cohärente, geschmiedete Metall wird von dieser Säure kaum angegriffen, hingegen das schwammige, welches aus mehreren Salzen beim Erhitzen erhalten wird, und auch das durch die Feile in Pulver dargestellte, löst sich beim Erhitzen unter Entwicklung von schwelliger Säure mit rothbrauner Farbe auf, indem sich zugleich bei fortgesetztem Erhitzen auf dem noch ungelösten Metall das Salz als braunes Pulver absetzt. Die Auflösung, die viel freie Säure enthält, läßt sich mit Wasser verdünnen, ohne eine Trübung zu erleiden. Eben so ist das Salz leicht im Wasser auflöslich; beide Auflösungen sind gelb. Da die überschüssige Schwefelsäure erst bei dem Siedpunkt derselben verflüchtigt werden kann, bei dieser hohen Temperatur aber das neutrale Salz selbst zersetzt wird, so kann es auf diese Art nicht gut dargestellt werden, sondern entweder durch das Auflösen des Oxydulhydrats in der Schwefelsäure, oder, was dasselbe ist,\* wenn die Schwefelsäure zugleich mit Salpetersäure auf das Metall einwirkt, wie es Kane bereitet hat. Hier sollte nur gezeigt werden, daß die Schwefelsäure auch für sich das Metall aufzulösen vermag.

Daß auch dieses Salz die Neigung hat in basisches überzugehen, geht schon aus Kane's Versuchen hervor, nach welchen die Auflösung des neutralen Salzes durch viel Wasser ein basisches Salz abscheidet, was bei der gesättigten Auflösung mit freier Säure aus dem Grunde nicht auch der Fall ist, weil die Schwefelsäure nicht abdunstet.

## 3. Zur Salzsäure.

Unter Zutritt der atmosphärischen Luft greift diese Säure das geschmiedete cohärente Metall nur sehr unbedeutend an, das schwammige hingegen, oder das Feilpulver löst sie vollständig, obgleich langsam unter Mitwirkung der Wärme auf. Soll die Auflösung rasch und auch mit dem geschmie-

deten bereitet werden, so wird zu der Säure so lange Chlorgas geleitet, bis alles Metall aufgelöst wird. (Chlorwasser selbst, welches so leicht Gold auflöst, wirkt unbedeutend auf dieses Metall ein.)

Wird an der Stelle des Chlors Salpetersäure zu der Salzsäure gesetzt, so kann zwar ebenfalls schnell eine gesättigte Auflösung erhalten werden, aber das beim Verdampfen, selbst bei 100°, erhaltene Salz, Chlorür, ist nicht rein, sondern enthält noch mehr oder weniger salpetersaures Salz <sup>1)</sup>, wie aus dem Folgenden hervorgehen wird.

Die gebildete Auflösung im Exsiccator über Aetzkalk getrocknet, stellt das Chlorür in prismatischen Krystallen, oder als krystallinische Masse von rothbrauner Farbe dar, welche aus der ohne Salpetersäure gebildeten Auflösung erhalten, *vollkommen trocken* bleibt. Das Salz hingegen, welches aus der mit Hülfe der Salpetersäure gebildeten Auflösung erhalten wird, zerfließt an der Luft, Das letztere findet auch statt, wenn die Auflösung bei einer Temperatur von 30° und auch bei der über 100° getrocknet worden ist, nur dafs im letztern Falle das Salz nicht mehr zerfließt, sondern nur feucht wird. Der Unterschied in dem Verhalten des Chlorürs zur Feuchtigkeit der Luft, je nachdem die Auflösung des Metalls mit oder ohne Salpetersäure bereitet worden ist, hängt also nur von der Gegenwart oder Abwesenheit des salpetersauren Salzes ab, was auch in andern Beziehungen sich zeigen wird.

Im übrigen verhält sich dieses Salz bei Einwirkung der Wärme wie das salpetersaure, d. h. nach dem Grade der Hitze wird es zersetzt, entwickelt Salzsäure oder, wenn es wasserfrei ist, Chlor, und geht mehr oder weniger in basisches Salz, oder im letztern Fall, in Subchlorür über.

1) Dafs die Salpetersäure vollkommen entfernt werden kann, versteht sich von selbst, sobald nur während des Verdampfens immer von neuem Salzsäure zugesetzt wird, so lange noch Chlor sich entwickelt, aber bei dieser Art der Darstellung, wo eben nur die mit Salpetersäure bewirkte Auflösung zur Trockne verdampft wird, da geht nicht alle Salpetersäure davon.

Eben so zeigt die wässrige Auflösung des (neutralen) Chlors ein ähnliches Verhalten, wie die des salpetersauren Salzes, so daß die klar durch das Filtrum gehende concentrirte Auflösung nach einiger Zeit sich trübt und basisches Salz absetzt, und das trockene Chlorkalk selbst, bei welcher niedrigen Temperatur es auch erhalten worden ist, sich nicht vollständig auflöst. Daher auch, wie Kane angiebt, beim jedesmaligen Verdampfen und Wiederauflösen ein Theil ungelöst bleibt. Auch die Auflösung dieses Salzes ist ebenfalls gesättigt braun, sehr verdünnt, gelb.

Die anderen Säuren sind ohne Mitwirkung auf das Metall, nur die concentrirte Phosphorsäure greift das gepulverte beim Erhitzen in so fern an, daß sie unter Entwicklung phosphoriger Säure eine geringe Menge oxydirt, welches Oxyd entweder durch die entwickelte phosphorige Säure oder durch die Hitze wieder reducirt wird. Es findet daher keine Auflösung statt, aber daß eine solche Oxydation und die darauf folgende Reduction statt gefunden, zeigt der Metallüberzug an den Wänden des Gefäßes.

## II. Verhalten der Alkalien.

1) Kali so wie Natron, in ätzendem Zustand, bringen mit der neutralen salpetersauren Auflösung einen starken braunen Niederschlag hervor, der sich im Ueberschuß des Laugensalzes auch beim Kochen nicht auflöst; die darüber stehende Flüssigkeit ist nur wenig gefärbt, d. h. die Alkalien entziehen dem Salze Säure und eine geringe Menge Oxydul und fällen basisches Salz. Beim Kochen zieht das im Ueberschuß angewandte Laugensalz alle Säure aus, so daß nur Oxydulhydrat zurückbleibt. Der Zusatz von Salpetersäure zu dem durch Einwirkung der Wärme zur Trockne verdampften und wieder aufgelösten Salze verändert diese Wirkung der Alkalien nicht. Hingegen bei unmittelbarer Anwendung der bei gewöhnlicher Temperatur in offenen Gefäßen gebildeten Auflösung des Metalls, die folglich viel freie Säure hat, bewirken sie anfangs keine Trübung — die Auflösung ist von klarer lichtbrauner Farbe — die erst nach

längerer Zeit sich einstellt, wo dann derselbe Niederschlag erfolgt.

Im kohlensauren Zustande bewirken diese Alkalien keinen Niederschlag, gleichviel ob die Auflösung neutral ist oder freie Säure hat, nur dafs im letztern Falle *anfangs* Kohlensäure entwickelt wird, was bei der neutralen Auflösung weder beim Vermischen mit einer *geringen*, noch mit einer *überschüssigen Menge* des kohlensauren Laugensalzes statt findet. Die Auflösung färbt sich nur dunkler, aber bleibt klar. Wird sie hingegen erhitzt, so stellt sich mit der noch zunehmenden dunklen, schwarzbraunen Färbung die Trübung ein, und beim Kochen schlägt sich basisches kohlensaures Palladiumoxydul als braunes Pulver nieder. Die darüber stehende Flüssigkeit hat eine lichtbraune Farbe und enthält eine geringe Menge Palladiumoxydul.

Ein gleiches Verhalten zeigen beide Alkalien im kaustischen und kohlensauren Zustande zu der Auflösung des schwefelsauren Palladiumoxyduls.

Auf die Chlorürauflösung, neutral oder mit freier Säure, zeigen die kohlensauren eine gleiche Wirkung. Auch hier findet die Entwicklung der Kohlensäure nur *bei freier Salzsäure*, und folglich nur *im Anfang statt*. Die kaustischen hingegen bilden zwar auch einen Niederschlag von basischem Salz, wie bei den vorigen Salzen; aber dieser Niederschlag ist im Ueberschufs des Laugensalzes beim Erhitzen vollkommen mit *lichtbrauner Farbe* auflöslich.

2) Ganz anders wirkt Ammoniak, bei dem auch kein Unterschied ist, ob es kaustisch oder kohlensauer angewandt wird. In der salpetersauren Auflösung fällt es ebenfalls ein braunes basisches Salz, welches im Ueberschufs *unauflöslich* ist, aber in weit geringerer Menge als bei den fixen Alkalien, indem ein bedeutender Theil des salpetersauren Salzes aufgelöst bleibt und zwar, *hier allein, farblos*. Wird diese Auflösung bei gelinder Wärme verdampft, so erhält man ein Doppelsalz — neben salpetersaurem Ammoniak, wenn die Auflösung freie Säure enthält — in farblosen Prismen krystallisirt, welches, nach dem Entziehen eines Theils Am-



moniak, durch's Erhitzen oder durch den Zusatz einer Säure in ein gelbes übergeht, wovon in der Folge die Rede sein wird. Wird der braune Niederschlag, das basische Salz, nachdem die Auflösung abgegossen worden ist, mit Ammoniak gekocht, so wird ihm alle Säure und etwas Oxydul entzogen; das zurtückbleibende ist aber nicht, wie unter diesen Umständen bei den fixen Alkalien, bloßes Oxydul, sondern eine Verbindung desselben mit Ammoniak, wovon ebenfalls in der Folge ein Näheres angegeben werden wird.

Ein gleiches Verhalten zeigt das Ammoniak zu dem schwefelsauren Salz, nur mit dem Unterschiede, daß wenn in der neutralen Auflösung anfangs und bei einer geringen Menge Ammoniak ein Niederschlag entsteht — in der Auflösung mit freier Säure findet keiner statt — er leicht im Ueberschuß sich auflöst.

In der Auflösung des Chlortürs bewirkt eine bestimmte Menge überschüssiges Ammoniak einen lichtbraunen, zimtbraunen Niederschlag, basisches Doppelsalz; wird noch mehr Ammoniak zugesetzt, so nimmt der Niederschlag an Menge ab und zeigt eine pfirsichblüthrothe Farbe, ein Doppelsalz. Bei einem noch größseren Ueberschuß von Ammoniak wird dieser Niederschlag vollkommen aufgelöst, was bei gewöhnlicher Temperatur erst nach längerer Zeit, und nur zum Theil beim Erhitzen, aber schnell und vollständig erfolgt. Beim Verdampfen dieser farblosen Auflösung erhält man ein weißes prismatisch krystallisirtes Salz, welches ebenfalls bei gelindem Erhitzen oder durch den Zusatz einer Säure in gelbes übergeht. Dasselbe weiße Salz wird auch aus der Flüssigkeit erhalten, welche von dem rothen Niederschlag und selbst aus der, welche von dem basischen Salz abgegossen wird, nur in immer geringerer Menge, und im letztern Fall mit viel Salmiak verbunden, was noch mehr der Fall ist, wenn die Auflösung zugleich freie Salzsäure enthält.

Dieses vollkommene Auflösen des Chlortürs in überschüssigem Ammoniak findet jedoch nur dann statt, wenn es ohne Mitwirkung von Salpetersäure gebildet worden ist,

enthält es hingegen mehr oder weniger von dem salpetersauren Salze, so bleibt ein diesem Salze entsprechende Menge brauner Rückstand ungelöst, wie es nothwendig aus dem Verhalten des Ammoniaks zu diesem Salz selbst sich ergibt. Daher der aus einer solchen nicht reinen Chlorürauflösung durch Ammoniak gebildete rothe Niederschlag auch mehr oder weniger Palladiumoxydul enthält, durch welches die Farbe dieses Niederschlags etwas verändert wird, nicht rein pfirsichblüthroth, sondern fleischroth etc. ist. Doch kann die nicht reine Farbe dieses rothen Salzes noch von einer anderen Verunreinigung herrühren, wie in der Folge nachgewiesen werden wird.

### III. Doppelsalze.

Wie bekannt und in dem vorhergehenden auch schon beiläufig erwähnt, bildet Ammoniak mit allen Salzen zwei Doppelsalze, wovon das eine weiß und aus 1 At. des Salzes mit 2 At. Ammoniak, das zweite gelb gefärbt aus 1 At. Salz und 1 At. Ammoniak zusammengesetzt ist. Mit dem Chlorür hingegen bildet es, außer dem weißen ebenfalls aus 1 At. Chlorür und 2 At. Ammoniak zusammengesetzten, zwei gefärbte, ein rothes und ein gelbes, welche als isomer, aus 1 At. Chlor und 1 At. Ammoniak zusammengesetzt, angenommen werden.

Gegen eine solche Isomerie sprechen zwar die verschiedenen Eigenschaften, das wesentlich verschiedene Verhalten und die verschiedene Darstellungsart dieser beiden Salze, wie folgendes zeigt, aber alles dieses hat keine Bedeutung, sobald die chemische Analyse dasselbe Verhältniß der Bestandtheile darthut, wie dieses von Fehling<sup>1)</sup> angegeben worden ist.

In Hinsicht der Eigenschaften unterscheiden sie sich

1) Nach einer Stelle in Berz. Lehrb. 5. Aufl., S. 959, konnte man glauben, daß auch Kane diese beiden Verbindungen untersucht und die Isomerie derselben bestätigt hat, dem ist aber nicht also: Kane erklärt ausdrücklich es nicht gethan zu haben.

aufser durch die Farbe auch dadurch, daß das rothe haarförmig, krystallinisch und glänzend ist, auf das Filtrum gebracht, vereinen sich diese Fasern zu einer glänzenden Haut — ähnlich wie essigsaurer Quecksilberoxydul oder basisches salpetersaurer Wismuthoxyd. Das gelbe bildet ein glanzloses Pulver, und auch das unter günstigen Umständen in krystallinischen Blättchen sich darstellende zerfällt auf dem Filtrum beim Trocknen zu einem glanzlosen Pulver. Das Verhalten zum Wasser ist der Art, daß zwar beide beim Kochen darin aufgelöst werden, aber das rothe unter Zersetzung, wie Fehling beobachtet hat; es bleibt ein brauner Rückstand und die Auflösung enthält Salmiak und gelbes Salz. Dasselbe giebt auch Kane an. Das Verhalten des gelben haben beide nicht untersucht, dieses ist aber von der Art, daß es sich ohne bedeutende Zersetzung und vorausgesetzt, daß es rein sey, ohne einen Rückstand zu lassen, auflöst.

Auch das Verhalten zu Ammoniak ist verschieden, wie ebenfalls Fehling bereits angegeben hat, indem das gelbe sehr leicht und bei gewöhnlicher Temperatur, das rothe hingegen erst beim Kochen oder in geringerer Menge nach langer Zeit bei gewöhnlicher Temperatur aufgelöst wird. Die größte Verschiedenheit zeigen sie bei der Darstellung.

Das rothe wird einzig und allein durch Vermischen der Chlortirauflösung mit Ammoniak bewirkt, am vortheilhaftesten wenn vor dem Vermischen mit Ammoniak zu der Chlortirauflösung noch Salzsäure gesetzt worden ist. Das gelbe umgekehrt durch den Zusatz von Salzsäure zu der ammoniakalischen Auflösung des Chlorürs. Daher auch aus dem weißen Doppelsalz  $\text{CrCl} + 2\text{NH}^3$  entweder durch's Erhitzen oder durch den Zusatz von Salzsäure.

Ein Uebergang von dem einen zum andern findet eben nur in der angegebenen Darstellungsart statt, so daß das rothe, in Ammoniak gelöst, durch Salzsäure als gelbes, und dieses, in Salzsäure beim Kochen gelöst, durch Ammoniak als rothes gefällt wird. Die Verwandlung des rothen, wenn es feucht bis  $100^\circ$  erwärmt wird, in gelbes fand ich bei

reinem rothen Salze nicht bestätigt. Eine Verwandlung des gelben in rothes, erwähnt weder Fehling noch Kane.

Das aus dem Chlortür und Chlorkalium gebildete Doppelsalz ist in kleinen haarförmigen Krystallen von einer schönen Bronzefarbe, die größeren prismatischen Krystalle sind bei reflectirtem Lichte braun, bei durchscheinendem von schöner grüner, pistaziengrüner Farbe.

Außer diesen Salzen werden auch noch Doppelsalze als Verbindungen des Chlorids mit den Chlormetallen der Alkalien erhalten, welche, von Chlorkalium oder Ammonium gebildet, eine schöne zinnoberrothe Farbe haben. Das erste wird am vortheilhaftesten dargestellt, wenn zu der warmen Auflösung des Kalium-Palladiumchlortürs in Königswasser Chlorkalium gesetzt wird. Von den Sauerstoffsalzen sind nur die angegebenen ammoniakalischen bekannt. Ein prismatisch krystallisirtes gelbes Doppelsalz aus salpetrigsaurem Palladiumoxydul und salpetrigsaurem Kali, und ein ähnliches faseriges von Natron, wovon das erste luftbeständig ist, das zweite aber zerfließt, erhält man, wenn zu der Auflösung des (reinen) Chlorürs salpetrigsaures Kali oder Natron so lange hinzugesetzt wird, bis die braune Farbe des Chlorürs in die gelbgrünliche übergeht und die Flüssigkeit bei gelinder Wärme verdampft wird. Sind beide Auflösungen concentrirt, so bedarf es keines Verdampfens, indem sich das Salz gleich beim Vermischen in Krystallen abscheidet. Ammoniak bildet mit dem salpetrigsauren Palladium zwei Salze, mit 2 und 1 At. Ammoniak wie mit den früher angegebenen. Auch bei dieser ist das erste weiß, das zweite gelb.

Wenn ich in dem vorhergehenden bis auf geringe Abweichungen alle Angaben Kane's, wie sie Berzelius darstellt, bestätigt gefunden habe, so konnte ich dieses in Betreff der Salze, welche als Niederschläge erhalten werden sollen, durchaus nicht finden. Namentlich konnte ich aus der Chlorürauflösung weder beim Vermischen mit phosphorsauren, noch mit tartrylsauren Salzen die Palladiumsalze dieser Säuren als gelbes Pulver fällen. Das letztere Salz

bringt gar keine Veränderung hervor, in welchem Verhältniß auch die Auflösung des neutralen weinsauren Kalis mit der neutralen Chlorürauflösung vermischt werde. Beim Erwärmen wird eine geringe Menge Metall reducirt. Die Auflösung des phosphorsauren Natrons bewirkt nach einiger Zeit einen braunen schleimigen Niederschlag, der aber nichts von Phosphorsäure enthält, sondern basisches Chlorür ist, welches eben so durch andere indifferente Salze wie durch schwefelsaures und salpetersaures Natron aus der Chlorürauflösung gefällt wird. Bloß ein oxalsaures Salz wird aus dem Chlorür durch oxalsaures Kali als feine haarförmige Fasern von bräunlich gelblicher Farbe erhalten, ist aber nicht, wie angegeben wird, das einfache Palladiumsalz, sondern ein Doppelsalz, aus oxalsaurem Palladiumoxydul und oxalsaurem Kali zusammengesetzt. Oxalsaures Ammoniak, das einfache wie das doppelsaure, bewirkt keinen Niederschlag.

Weder Gerbsäure noch Formylsäure gehen Verbindungen mit dem Oxydul ein, vielmehr bewirken beide die Reduction desselben aus den Auflösungen; die erste scheidet es als schwarzes Pulver, die letzte als eine glänzende Metallhaut ab.

Die oben angegebene Verbindung des Oxyduls mit Ammoniak, welche gebildet wird, wenn Ammoniak im Ueberschuß auf salpetersaures Oxydul einwirkt, und der gebildete Niederschlag mit Ammoniak gekocht wird, ist getrocknet von grauschwarzer Farbe und löst sich blättrig von dem Gefäße ab, detonirt schwach bei gelindem Erhitzen, wobei Wasser und Stickgas entwickelt wird und das Metall als körniges Pulver zurückbleibt. Es ist  $\text{Pd} + \text{HN}^3$ .

Meine frühere Beobachtung über die Reduction des Metalls aus seinen Auflösungen, wenn sie der atmosphärischen Luft ausgesetzt werden (Poggendorff's Annalen a. a. O.), hat sich bei meiner jetzigen Untersuchung bei allen drei Auflösungen, des schwefelsauren und salpetersauren Oxyduls und des Chlorürs, vollkommen bestätigt, wie in der Folge umständlich gezeigt werden wird.

Gegenwärtig bemerke ich nur, daß Kane diese Reduction beim Chlorür gar wohl wahrgenommen hat, ohne jedoch den Grund derselben einzusehen.

Zu den charakteristischen Reagentien für die Auflösungen dieses Metalls gehört, wie ich schon in meinem ersten Aufsätze bemerkt habe, das Zinnchlorür, indem es für sich einen braunen Niederschlag bildet, ähnlich wie mit der Platinauflösung, der sich aber durch den Zusatz von Salzsäure mit grüner Farbe auflöst, weshalb unmittelbar diese Färbung stattfindet, wenn die Palladiumauflösung freie Salzsäure hat. Selbst bei  $\frac{1}{1000}$  Metall in der Auflösung ist diese Farbe noch sehr gut wahrzunehmen. Diese Reaction ist daher eben so charakteristisch und empfindlich wie die des Jodkaliums, welches bei dieser Verdünnung eine schwache bräunliche Färbung erzeugt.

### XIII. *Sauerwasser vom Paramo de Ruiz.*

Hr. W. Degenhardt hat vom *Paramo de Ruiz*, einem thätigen Vulcan Neu-Granada's, in 3800 Met. Höhe, dort wo der *Guali*, einer der Zuflüsse des *Rio-Grande de la Magdalena*, entspringt, in trachytischem Gebiet eine Sauerquelle von 69°,4 C. entdeckt, deren Wasser nach Hrn. Lewy's Analyse in 1000 Th. enthält: Schwefelsäure 5,181, Chlorwasserstoffsäure 0,881, Thonerde 0,5, Kalk 0,14, Natron 0,36, Kieselerde 0,183, Bittererde 0,32 und Eisenoxyd 0,365, in Summa 7,930 feste Bestandtheile. — Diefes Wasser ist drei Mal reicher an Säure als das vom *Pasambio* oder *Rio-Vinagre*, denn letzteres enthält, nach Hrn. Bous-singault's Analyse v. J. 1831, in 1000 Th. nur Schwefelsäure 1,11, Chlorwasserstoffsäure 0,91, Thonerde 0,40, Kalk 0,13, Natron 0,12, Kieselerde 0,20 und Spuren von Eisenoxyd, in Summa 2,87 feste Bestandtheile. Das Wasser des *Pasambio* besitzt aber auch keine hohe Temperatur, und eben seine Kühle läßt schliesen, daß es größtentheils aus den Schneefeldern auf dem Gipfel des *Puracé* entspringt, und seine Sauerheit nur der Beimischung vulcanischer Sauerquellen verdankt. (*Compt. rend.*, T. XXIV, p. 397 und 449.)